


 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>4</sup> :</b> <b>C07F 5/00, 5/06, C23C 16/18</b> <b>C23C 16/20</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 89/ 05303</b>  <b>(43) Internationales</b> <b>Veröffentlichungsdatum:</b> 15. Juni 1989 (15.06.89)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP88/01130 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 9. Dezember 1988 (09.12.88)  <b>(31) Prioritätsaktenzeichen:</b> P 37 42 525.0 <b>(32) Prioritätsdatum:</b> 11. Dezember 1987 (11.12.87) <b>(33) Prioritätsland:</b> DE  <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> MERCK PATENT GESELLSCHAFT MIT BE- SCHRÄNKTER HAFTUNG[DE/DE]; Frankfurter Str. 250, D-6100 Darmstadt (DE).  <b>(72) Erfinder;und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US) :</b> REIER, Friedrich- Wilhelm [DE/DE]; Bülowstraße 27, D-1000 Berlin 30 (DE). SCHUMANN, Herbert [DE/DE]; Weberstraße 3 a, D-1000 Berlin 49 (DE). WOLFRAM, Peter [DE/ DE]; Ludwigkirchstraße 11 a, D-1000 Berlin 15 (DE).		<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AT (europäisches Patent), BE (eu- ropäisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US.  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
<b>(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING METALLIC ALKYL COMPOUNDS</b>  <b>(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON METALLALKYLVERBINDUNGEN</b>  <b>(57) Abstract</b>  Process producing metallic alkyl compounds of formula (I): $MR_3$ , where M stands for In, Ga or Al, and R stands for $C_{1-10}$ alkyl, which may be branched chain, cyclic or unsaturated, and $C_{6-10}$ aryl, whereby said compounds can be obtained with high yield and of particularly high purity suitable for epitaxy.  <b>(57) Zusammenfassung</b>  Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Metallalkylverbindungen der Formel (I): $MR_3$ , worin M, In, Ga oder Al und R $C_{1-10}$ -Alkyl, das auch verzweigt, cyclisch oder ungesättigt sein kann, und $C_{6-10}$ -Aryl bedeuten, bei dem diese Verbindungen in einfacher Weise, in sehr guter Ausbeute und in besonders hoher, für Epitaxiezwecke geeigneter Reinheit erhalten werden können.		

### **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT Österreich	FR Frankreich	MR Mauritien
AU Australien	GA Gabun	MW Malawi
BB Barbados	GB Vereinigtes Königreich	NL Niederlande
BE Belgien	HU Ungarn	NO Norwegen
BG Bulgarien	IT Italien	RO Rumänien
BJ Benin	JP Japan	SD Sudan
BR Brasilien	KP Demokratische Volksrepublik Korea	SE Schweden
CF Zentrale Afrikanische Republik	KR Republik Korea	SN Senegal
CG Kongo	LJ Liechtenstein	SU Soviet Union
CH Schweiz	LK Sri Lanka	TD Tschad
CM Kamerun	LU Luxemburg	TG Togo
DE Deutschland, Bundesrepublik	MC Monaco	US Vereinigte Staaten von Amerika
DK Dänemark	MG Madagaskar	
FI Finnland	ML Mali	

Verfahren zur Herstellung von Metallalkylverbindungen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Metallalkylverbindungen der Formel I



(I)

- 5        worin M    In, Ga oder Al  
         und    R    C<sub>1-10</sub>-Alkyl, das auch verzweigtkettig,  
                 cyclisch oder ungesättigt sein kann,  
                 und C<sub>6-10</sub>-Aryl bedeuten.

- 10       Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens können die  
Metallalkylverbindungen der Formel I in besonders hoher  
Reinheit und mit sehr guten Ausbeuten hergestellt werden.

- 15       Zur Darstellung von III-V-Material, insbesondere als ein-  
kristalline Schichten für Halbleiterzwecke, ist die me-  
tallorganische Gasphasenepitaxie eine zunehmend wichti-  
ger werdende Methode mit dem Potential einer breiteren  
industriellen Anwendung. Dafür sind die benötigten Kompo-  
nenten in Form hochreiner Metallalkylverbindungen bereit-  
zustellen.

- 20       In dieser Technologie wurden und werden vornehmlich Tri-  
ethylverbindungen von Indium, Gallium und Aluminium ein-  
gesetzt; in neuerer Zeit werden vermehrt die entsprechen-  
den Trimethylverbindungen verwendet.

- 25       Die auf dem Markt erhältlichen Metallalkylverbindungen  
schwanken verhältnismäßig stark in ihrer Qualität. Dies  
trifft insbesondere für Indiumquellen zu.

- 2 -

Die bekannten Verfahren zur Herstellung derartiger Metallalkylverbindungen basieren im Prinzip alle auf der Umsetzung entsprechender Metallhalogenide mit metallorganischen Alkylierungsmitteln. Dieser Stand der Technik ist

5 beispielsweise zu entnehmen aus:

- Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, Band 267 (1951), Seiten 39-48, insbesondere Seiten 39-41 ("Indiumorganische Verbindungen", F. Runge/W. Zimmermann/ H. Pfeiffer/J. Pfeiffer),
- 10 - Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, Band 321 (1963), Seiten 120-123 ("Darstellung von Indium-Trialkylen über In-Mg-Legierung oder -Mischung", E. Todt/R. Dötzer),
- Journal of Organometallic Chemistry, Bd. 8 (1967),  
15 Seiten 427-434 ("Organoindium Chemistry, I. A Convenient Preparation of Dimethylindium (III) Derivates", H.C. Clark/A.L. Pickard).
- Inorg. Nucl. Chem. Letters, Bd. 9 (1973), Seiten 587-589 ("Eine verbesserte Darstellungsmethode für  
20 Indiumtrimethyl", P. Krommes/J. Lorberth),
- Journal of the American Chemical Society, Bd. 84 (1962), Seiten 3605-3610 ("Organometallic Compounds of Group III. I. The Preparation of Gallium and Indium Alkyls from Organoaluminium Compounds", J.J.  
25 Eisch).

Für die Bildung derartiger Verbindungen können am Beispiel für Indiumalkylverbindungen auch folgende Reaktionsgleichungen angegeben werden (Me = Methyl, X = Cl, Br, J):

- 3 -

- $\text{InCl}_3 + 3 \text{ MeMgCl} \rightarrow \text{InMe}_3 + 3 \text{ MgCl}_2$   
(Runge et al.)
- $2 \text{ In} + 3 \text{ Mg} + 6 \text{ MeX} \rightarrow 2 \text{ InMe}_3 + 3 \text{ MgX}_2$   
(Dötzer et al.)
- 5 -  $\text{InCl}_3 + 3 \text{ LiMe} \rightarrow \text{InMe}_3 + 3 \text{ LiCl}$   
(Pickard et al.)
- $2 \text{ In} + 3 \text{ HgMe}_2 \rightarrow 2 \text{ InMe}_3 + 3 \text{ Hg}$   
(Krommes/Lorberth)
- $\text{InCl}_3 + 3 \text{ AlR}_3 \xrightarrow{\text{KCl}} \text{InR}_3 + 3 \text{ R}_2\text{AlCl}$  (Eisch)  
10 (mit R = Ethyl, Propyl o. dgl.)

Darüber hinaus kommen noch elektrochemische Darstellungsprozesse in Betracht.

Einige der bekannten Verfahren, insbesondere solche, die sich etwa Reaktionen gemäß der 1., 2. oder 3. der obengenannten Reaktionsgleichungen zu Nutze machen, haben den  
15 --- gravierenden Nachteil, daß die herzustellenden Metallalkylverbindungen verfahrensbedingt in Form von Lösungsmitteladdukten, insbesondere von Etheraddukten, anfallen. Derartige Addukte sind für sich selbst zum Einsatz in  
20 Epitaxieprozessen praktisch nicht geeignet; sie müssen vorher von dem chemisch gebundenen Lösungsmittel befreit werden. Die Überführung in etherfreie Metallalkylverbindungen erfolgt üblicherweise auf thermischem Wege, etwa durch starkes Erhitzen unter gegebenenfalls Zuhilfenahme  
25 von Vakuum. Diese Behandlungen bergen wegen der leichten Zersetzbarkeit der Produkte ein erhebliches Gefahrenpotential.

Die anderen Verfahren, insbesondere jene, die etwa Reaktionen gemäß der 2., 4. oder 5. der obengenannten Gleichungen beinhalten, erlauben es nicht, die Metallalkylverbindungen in der hohen Reinheit herzustellen, wie sie  
30 heute für Epitaxieprozesse erforderlich ist. Kontamination mit Metallspuren aus den Reaktanden ist praktisch

- 4 -

nicht vermeidbar. Darüber hinaus sind dabei auch Stoffe im Einsatz, die hochgiftig und/oder extrem feuergefährlich sind.

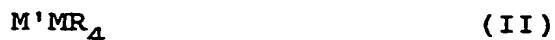
Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren aufzufinden, mit dem die Trialkylverbindungen der Metalle Indium, Gallium und Aluminium in hoher, für Epitaxiezwecke geeigneter Reinheit hergestellt werden können. Ein solches Verfahren sollte vor allem auch einfach und ohne Sicherheitsprobleme zu handhaben sein und möglichst gute bis sehr gute Produktausbeuten liefern.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Metallalkylverbindungen der Formel I



15 worin M In, Ga oder Al  
und R C<sub>1-10</sub>-Alkyl, das auch verzweigt-kettig, cyclisch oder ungesättigt sein kann, und C<sub>6-10</sub>-Aryl bedeuten,

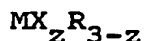
20 bei dem man eine von koordinativ gebundenem Ether bzw. etherartigem Lösungsmittel befreite Verbindung der Formeln II oder III



worin M' Li, Na und K  
und M'' Mg bedeutet,

25 mit der stöchiometrisch entsprechenden Menge einer Verbindung der Formel IV

- 5 -



(IV)

worin X Cl, Br oder J

und z die Zahlen 1, 2 oder 3 bedeutet,

5 in einem inerten organischen Lösungsmittel zur Metallalkylverbindung der Formel I umgesetzt und diese destillativ von den verbleibenden Alkali- bzw. Magnesiumhalogeniden abtrennt.

10 Überraschend wurde gefunden, daß mit einem derartigen Verfahren Metallalkylverbindungen der Formel I in besonders hoher, für Epitaxiezwecke vorzüglich geeigneten Reinheit und mit hoher Ausbeute in einfacher Weise zugänglich sind.

15 Gegenstand der Erfindung ist weiterhin die Verwendung von nach diesem Verfahren hergestellten Metallalkylverbindungen als Quellenmaterialien für die Herstellung von Halbleiterschichten, insbesondere mittels Gasphasenepitaxie.

20 In Formel I wie auch allen weiteren Formeln kann R gleich oder auch verschieden sein und für beliebige Alkylreste mit 1-10 C-Atomen, die auch verzweigt-kettig, cyclisch oder ungesättigt sein können, oder für aromatische Reste mit 6-10 C-Atomen stehen. Dies können insbesondere sein Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, sek-, i- oder t-Butyl sowie die isomeren Formen von Pentyl, Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclopropenyl, Cyclobutenyl, Cyclopentadienyl, 25 Cyclooctatetraenyl, 1-Decen-3-ynyl, Phenyl, Toly, Xyl, oder Trimethylphenyl. Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel I sind solche, in denen R Methyl oder Ethyl bedeutet.

30 Das erfindungsgemäße Verfahren geht aus von den komplexen Alkali- bzw. Magnesium-Tetraalkylmetallverbindungen der Formeln II bzw. III.

- 6 -

Diese Verbindungen haben gegenüber den auf konventionellem Weg hergestellten Metallalkylverbindungen der Formel I den, wie sich herausgestellt hat, besonderen Vorteil, daß aus ihnen herstellungsbedingt enthaltene, koordinativ gebundene Lösungsmittel wie Ether oder etherartige Lösungsmittel sehr leicht praktisch restlos entfernt werden können. Diese Entfernung von gebundenem Ether bzw. etherartigen Lösungsmitteln gelingt bereits bei Raumtemperatur unter Vakuum. Leichtes Erhitzen bis etwa 100 °C fördert die Entfernung. Auch durch einfaches Waschen dieser Verbindungen mit inerten organischen Lösungsmitteln, gegebenenfalls auch in Kombination mit Vakuumtrocknung, läßt sich die Etherentfernung wirksam vornehmen. Unter inerten organischen Lösungsmitteln sind solche Stoffe zu verstehen, die keine koordinativ wirkenden Gruppen enthalten. Dies sind vornehmlich aliphatische Lösungsmittel wie insbesondere Pentan und Hexan sowie aromatische Lösungsmittel wie Benzol, Toluol, Xylol oder Mesitylen.

Bevorzugte Verfahrensweise zur Herstellung etherfreier Ausgangsverbindungen der Formeln II und III ist leichtes Erhitzen im Vakuum, Waschen mit Pentan oder Benzol und anschließendes Vakuumtrocknen.

Die Ausgangsverbindungen der Formeln II und III sind zumindest zum Teil bekannt und können nach an sich bekannten Methoden hergestellt werden. So wird beispielsweise in "Journal of Organometallic Chemistry", Bd. 37 (1972), Seiten 1-8, über die Darstellung von Alkali-Tetramethylindiumverbindungen und Kristallstrukturen von  $\text{Li}(\text{InMe}_4)$  und  $\text{Na}(\text{InMe}_4)$  von K. Hoffmann/E. Weiss berichtet.

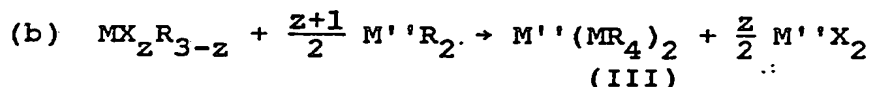
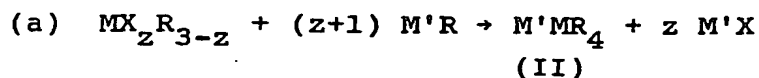
Generell können die Ausgangsverbindungen der Formeln II und III für das erfindungsgemäße Verfahren durch Umsetzung entsprechender Metalltrihalogenide oder entsprechender Metallhalogenalkylverbindungen mit stöchiometrisch



- 7 -

entsprechenden Mengen Alkalialkylverbindungen oder Dialkylmagnesium hergestellt werden. Stöchiometrisch entsprechend bedeutet dabei, daß die Alkylierungsmittel bezogen auf den Halogengehalt der Metallhalogen- bzw. Metallhalogenalkylverbindungen in einem Überschuß von einem stöchiometrischen Äquivalent eingesetzt werden, damit sich die Alkali- bzw. Magnesium-Tetraalkylmetallverbindungen der Formeln II bzw. III bilden.

Ganz allgemein lassen sich diese Umsetzungen in Form der nachfolgenden Reaktionsgleichungen darstellen:



Bevorzugte Ausgangssubstanzen für diese Reaktion sind die Trihalogenide von Indium, Gallium und Aluminium, insbesondere deren Trichloride, aber auch deren Alkyl-Dihalogen- oder deren Dialkyl-Monohalogenverbindungen können vorteilhaft eingesetzt werden. Als Alkylierungsmittel werden bevorzugt Lithiumalkylverbindungen verwendet, insbesondere Methyllithium.

Die Umsetzung wird normalerweise in einem etherartigen Lösungsmittel durchgeführt, wobei normaler Atmosphärendruck und Temperaturen zwischen Raumtemperatur und dem Siedepunkt des verwendeten Lösungsmittels herrschen können. Als Lösungsmittel werden übliche Dialkylether wie insbesondere Diethylether, Polyether wie Ethylenglycol-dimethyl- oder -diethylether oder entsprechende Homologe und weiterhin cyclische Ether wie Tetrahydrofuran oder Dioxan verwendet.

- 8 -

Diese Vorgehensweise für die Gewinnung der Tetramethylverbindungen der Formeln II bzw. III sowie deren Verwendung als Zwischenprodukte für die Darstellung der gewünschten Trimethylverbindungen ist weder aus der oben-

5 genannten Arbeit von Hoffmann und Weiss zu entnehmen noch mit der bekannten Umsetzung von Indiumchlorid mit Methyl-

lithium gemäß der weiter oben angegebenen Reaktionsgleichung nach Pickard et al. vergleichbar. Dort fällt das

Trimethylindium in Form eines sehr stabilen Etheratadduk-

10 tes an und es ist eine thermische Etherabspaltung erforderlich. Statt der bekannten 1:3 Umsetzung wird hier erfindungsgemäß eine 1:4 Umsetzung durchgeführt, durch

die die chemische Verdrängung des Ethers erfolgt. Die Verbindungen der Formeln II bzw. III sind somit wesentlich

15 leichter lösungsmittelfrei zu erhalten.

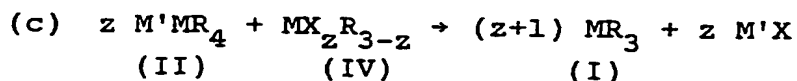
In der eigentlichen Reaktion des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die etherfreien Alkali- bzw. Magnesium-Tetraalkylmetallverbindungen der Formeln II bzw. III mit

20 der stöchiometrisch entsprechenden Menge einer Verbindung der Formel IV zum gewünschten Produkt I umgesetzt. Als Verbindungen der Formel IV werden vorzugsweise die bei der Herstellung der Verbindungen der Formeln II bzw. III verwendeten Ausgangssubstanzen verwendet. Bevorzugt werden

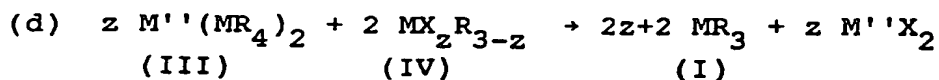
wiederum die Trihalogenide, insbesondere die Trichloride

25 von Indium, Gallium oder Aluminium eingesetzt. Die stöchiometrische Menge an Verbindung der Formel IV richtet sich nach deren Halogengehalt und danach, ob sie mit einer Alkali- oder Magnesium-Tetraalkylmetallverbindung umgesetzt wird.

30 Ganz allgemein lassen sich die Umsetzungen zum Endprodukt in Form der folgenden Reaktionsgleichungen darstellen:



- 9 -



Besonders bevorzugt werden in dem erfindungsgemäßen Verfahren als Verbindungen der Formel II Lithium-Tetraalkylmetallverbindungen und als Verbindungen der Formel IV entsprechende Metalltrihalogenverbindungen zur Reaktion gebracht, wobei das stöchiometrische Verhältnis Verbindung der Formel II zu Verbindung der Formel IV 3:1 beträgt.

Diese Umsetzungen werden normalerweise in inerten Lösungsmitteln, wie vorausgehend für die Reinigung der Verbindungen der Formeln II bzw. III beschrieben, durchgeführt. Bevorzugt sind wiederum Pentan, Hexan, Benzol, Xylol oder Mesitylen als Lösungsmittel. Es herrschen normalerweise ebenfalls Atmosphärendruck sowie Temperaturen zwischen Raumtemperatur und Siedetemperatur des Lösungsmittels. Eventuelle bei der Umsetzung freiwerdende Wärme kann leicht durch Kühlung abgeführt werden. Bevorzugt wird bei Raumtemperatur gearbeitet. In Einzelfällen ist es auch möglich, ohne Lösungsmittel zu arbeiten, wobei sich die nachfolgende Reingewinnung des Produktes vereinfacht.

Nach erfolgter Umsetzung können die entstandenen Metallalkylverbindungen der Formel I problemlos destillativ aus der Reaktionsmischung abgetrennt werden. Hierzu entfernt man vorzugsweise zunächst im Vakuum das Lösungsmittel und destilliert dann bei Atmosphärendruck das Endprodukt von dem verbleibenden Alkali- bzw. Magnesiumhalogenid ab. Durch fraktionierte Destillation können die Metallalkylverbindungen der Formel I in höchster, den heutigen Anforderungen für Epitaxiezwecke entsprechender Reinheit, erhalten werden.

Diese Produkte eignen sich hervorragend als Quellenmaterial zur Herstellung von Halbleitermaterialsichten mittels Gasphasenepitaxie (MOCVD).

- 10. -

Beispiele

Alle Arbeiten sind unter strengem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß, z.B. in einer Atmosphäre aus gereinigtem Argon durchzuführen. Die verwendeten Lösungsmittel sollen nach  
5 herkömmlichen Verfahren von Luft- und Feuchtigkeitsspuren befreit werden.

Beispiel 1

22,3 g (= 0,122 mol) gründlich von Etherspuren befreites und mit Benzol bzw. Pentan gewaschenes und anschließend  
10 im Vakuum getrocknetes Indiumtetramethylithium werden in 200 ml Benzol als Lösungsmittel unter Rühren und Kühlen mit Eiswasser portionsweise mit 9,07 g (= 0,04 mol) Indiumtrichlorid versetzt. Nach dem Abklingen der exothermen Reaktion wird noch 24 Stunden unter Rückfluß  
15 gekocht. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der farblose Rückstand fraktioniert destilliert. Nach der Abnahme eines kleinen Vorlaufes erhält man bei  $K_{p,760} = 133,5 \text{ }^{\circ}\text{C}$  als Endprodukt 21,5 g (= 82 % der Theorie) Trimethylindium.

20 Beispiel 2

Zu 40,1 g (= 0,29 mol) im Vakuum getrocknetem Galliumtetramethylithium werden unter Rühren und Kühlen 28,6 g  
(0,29 mol) Dimethylgalliumchlorid portionsweise hinzugegeben. Nach einer Stunde Rühren bei Raumtemperatur wird  
25 fraktioniert destilliert. Man erhält 85,8 g (= 70 % der Theorie) Trimethylgallium.

- 11 -

Beispiel 3

- 5 Zu einer Suspension von 49,7 g (= 0,33 mol) im Vakuum getrocknetes Aluminiumtetraethylolithium und 500 ml Hexan werden unter Rühren und Kühlen 15 g (0,11 mol) Aluminiumtrichlorid portionsweise zugegeben. Nach drei Stunden Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel abdestilliert. Der farblose Rückstand wird fraktioniert destilliert. Man erhält 48 g (= 92 % der Theorie) Triethylaluminium.

-12-

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Metallalkylverbindungen der Formel I



- 5        worin M    In, Ga oder Al  
          und    R    C<sub>1-10</sub>-Alkyl, das auch verzweigtket-  
                       tig, cyclisch oder ungesättigt sein  
                       kann, und C<sub>6-10</sub>-Aryl bedeuten,

- 10        dadurch gekennzeichnet, daß man eine von koordina-  
           tiv gebundenem Ether bzw. etherartigem Lösungsmit-  
           tel befreite Verbindung der Formel II oder III



- 15        worin M'    Li, Na und K  
          und    M'' Mg bedeutet,

mit der stöchiometrisch entsprechenden Menge einer  
 Verbindung der Formel IV



- 20        worin X    Cl, Br oder J  
          und    z    die Zahlen 1, 2 oder 3 bedeutet,

- 13 -

zur Metallalkylverbindung der Formel I umgesetzt und diese destillativ von den verbleibenden Alkali- bzw. Magnesiumhalogeniden abtrennt.

- 5      2.    Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen der Formeln II und III durch eine oder mehrere der Maßnahmen
- Erhitzen im Vakuum
  - Waschen mit einem inerten organischen Lösungsmittel
  - 10    -      Vakuumtrocknen

von Ether oder etherartigen Lösungsmitteln befreit worden sind.

- 15    3.    Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen der Formeln II und III durch Erhitzen im Vakuum auf 100 °C in etherfreie Form gebracht und durch Waschen mit einem aliphatischen oder aromatischen Lösungsmittel nachgereinigt worden sind.

- 20    4.    Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Verbindung der Formel II eine Lithium-Tetraalkylmetallverbindung und als Verbindung der Formel IV eine entsprechende Metalltrihalogenverbindung im Verhältnis 3:1 umgesetzt werden.

- 25    5.    Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion in einem aliphatischen oder aromatischen Lösungsmittel, vorzugsweise in Pentan, Hexan, Benzol, Toluol, Xylol oder Mesitylen durchgeführt wird.

- 14 -

6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß nach erfolgter Umsetzung aus dem Reaktionsgemisch das Lösungsmittel durch Vakuumdestillation entfernt und die Metallalkylverbindung der Formel I durch fraktionierte Destillation unter Atmosphärendruck in hochreiner Form isoliert wird.
7. Verwendung von Metallalkylverbindungen der Formel I, hergestellt nach Verfahren gemäß der Ansprüche 1 bis 6, als Quellenmaterial zur Erzeugung von Halbleiterschichten mittels Gasphasenepitaxie.



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 88/01130

<b>I. CLASSIFICATION F SUBJECT MATTER</b> (If several classification symbols apply, indicate all) <sup>6</sup> According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC Int.Cl <sup>4</sup> : C 07 F 5/00, 5/06// C 23 C 16/18, 16/20						
<b>II. FIELDS SEARCHED</b> <div style="text-align: center; border-top: 1px solid black; border-bottom: 1px solid black;">Minimum Documentation Searched <sup>7</sup></div> <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <th style="width: 20%; border-bottom: 1px solid black;">Classification System</th> <th style="border-bottom: 1px solid black;">Classification Symbols</th> </tr> <tr> <td style="padding: 5px; vertical-align: top;">Int.Cl<sup>4</sup></td> <td style="padding: 5px; vertical-align: top;">C 07 F; C 23 C</td> </tr> </table> <div style="text-align: center; border-top: 1px solid black; border-bottom: 1px solid black;">Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched <sup>8</sup></div>			Classification System	Classification Symbols	Int.Cl <sup>4</sup>	C 07 F; C 23 C
Classification System	Classification Symbols					
Int.Cl <sup>4</sup>	C 07 F; C 23 C					
<b>III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <sup>9</sup></b>						
Category <sup>9</sup>	Citation of Document, <sup>11</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>12</sup>	Relevant to Claim No. <sup>13</sup>				
X	DE, A, 1235106 (UNION CARBIDE CORPORATION) 23 February 1967, see the whole document	7				
X	EP, A1, 0181706 (MORTON THIOKOL, INC.) 21 May 1986 see the whole document	7				
X	Bulletin of the Academy of science of the USSR, Division of chemical science, vol. 24, 1975, L.L. Ivanov et al: "Reaction of bis (tetraethyl)alanates of alkaline-earth metals with halogens and aluminum halides." pages 1540-41; see the whole document	1-7				
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p><sup>10</sup> Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"Δ" document member of the same patent family</p> </div> </div>						
<b>IV. CERTIFICATION</b>						
Date of the Actual Completion of the International Search 09 March 1989 (09.03.89)	Date of Mailing of this International Search Report 23 March 1989 (23.03.89)					
International Searching Authority EUROPEAN PATENT OFFICE	Signature of Authorized Officer					

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT PCT/EP88/01130  
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

SA 25829

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 12/01/89. The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-A- 1 235 106	23/02/67	NONE	
EP-A1- 0 181 706	21/05/86	JP-A- 61104079	22/05/86
		US-A- 4720560	19/01/88
		US-A- 4734514	29/03/88

EPO FORM P0079

For more details about this annex : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen **PCT/EP 88/01130**

<b>I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS</b> (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) <sup>6</sup> Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC Int. Cl. 4 <b>C 07 F 5/00, 5/06 // C 23 C 16/18, 16/20</b>														
<b>II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE</b> <div style="text-align: right; margin-right: 50px;">Recherchierter Mindestprüfstoff<sup>7</sup></div> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 20%; padding: 5px;">Klassifikationssystem</td> <td style="padding: 5px;">Klassifikationssymbole</td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;">Int. Cl. 4</td> <td style="padding: 5px;"><b>C 07 F; C 23 C</b></td> </tr> </table> <div style="text-align: center; margin-top: 5px;">             Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen<sup>8</sup> </div>			Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	Int. Cl. 4	<b>C 07 F; C 23 C</b>								
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole													
Int. Cl. 4	<b>C 07 F; C 23 C</b>													
<b>III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN<sup>9</sup></b> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <th style="width: 10%; padding: 5px;">An<sup>o</sup></th> <th style="width: 70%; padding: 5px;">Kennzeichnung der Veröffentlichung<sup>11</sup>, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile<sup>12</sup></th> <th style="width: 20%; padding: 5px;">Betr. Anspruch Nr. 13</th> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">X</td> <td style="padding: 5px;">DE, A, 1 235 106 (UNION CARBIDE CORPORATION) 23 Februar 1967, --- siehe insgesamt ---</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">7</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">X</td> <td style="padding: 5px;">EP, A1, 0 181 706 (MORTON THIOKOL, INC.). 21 Mai 1986, --- siehe insgesamt ---</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">7</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">X</td> <td style="padding: 5px;">Bulletin of the Academy of science of the USSR, Division of chemical science, vol. 24, 1975, L.L. Ivanov et al: "Reaction of bis(tetraethyl)alanates of alkaline-earth metals with halogens and aluminum halides." Seite 1540-41 siehe insgesamt -----</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">1-7</td> </tr> </table>			An <sup>o</sup>	Kennzeichnung der Veröffentlichung <sup>11</sup> , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile <sup>12</sup>	Betr. Anspruch Nr. 13	X	DE, A, 1 235 106 (UNION CARBIDE CORPORATION) 23 Februar 1967, --- siehe insgesamt ---	7	X	EP, A1, 0 181 706 (MORTON THIOKOL, INC.). 21 Mai 1986, --- siehe insgesamt ---	7	X	Bulletin of the Academy of science of the USSR, Division of chemical science, vol. 24, 1975, L.L. Ivanov et al: "Reaction of bis(tetraethyl)alanates of alkaline-earth metals with halogens and aluminum halides." Seite 1540-41 siehe insgesamt -----	1-7
An <sup>o</sup>	Kennzeichnung der Veröffentlichung <sup>11</sup> , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile <sup>12</sup>	Betr. Anspruch Nr. 13												
X	DE, A, 1 235 106 (UNION CARBIDE CORPORATION) 23 Februar 1967, --- siehe insgesamt ---	7												
X	EP, A1, 0 181 706 (MORTON THIOKOL, INC.). 21 Mai 1986, --- siehe insgesamt ---	7												
X	Bulletin of the Academy of science of the USSR, Division of chemical science, vol. 24, 1975, L.L. Ivanov et al: "Reaction of bis(tetraethyl)alanates of alkaline-earth metals with halogens and aluminum halides." Seite 1540-41 siehe insgesamt -----	1-7												
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen<sup>10</sup>:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"g" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> </div> </div>														
<b>IV. BESCHEINIGUNG</b> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 50%; padding: 5px;">                 Datum des Abschlusses der internationalen Recherche  <b>9. März 1989</b> </td> <td style="width: 50%; padding: 5px;">                 Absendedatum des internationalen Recherchenberichts  <div style="text-align: right; font-weight: bold; font-size: 1.2em;">23 MAR 1989</div> </td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;">                 Internationale Recherchenbehörde  <div style="text-align: center; margin-top: 10px;"><b>Europäisches Patentamt</b></div> </td> <td style="padding: 5px;">                 Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten  <div style="text-align: center; margin-top: 10px;">   <b>P. C. G. VAN DER PUTTEN</b> </div> </td> </tr> </table>			Datum des Abschlusses der internationalen Recherche <b>9. März 1989</b>	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts <div style="text-align: right; font-weight: bold; font-size: 1.2em;">23 MAR 1989</div>	Internationale Recherchenbehörde <div style="text-align: center; margin-top: 10px;"><b>Europäisches Patentamt</b></div>	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten <div style="text-align: center; margin-top: 10px;">   <b>P. C. G. VAN DER PUTTEN</b> </div>								
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche <b>9. März 1989</b>	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts <div style="text-align: right; font-weight: bold; font-size: 1.2em;">23 MAR 1989</div>													
Internationale Recherchenbehörde <div style="text-align: center; margin-top: 10px;"><b>Europäisches Patentamt</b></div>	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten <div style="text-align: center; margin-top: 10px;">   <b>P. C. G. VAN DER PUTTEN</b> </div>													

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.**

**PCT/EP 88/01130**

**SA 25829**

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 12/01/89.

Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE-A- 1 235 106	23/02/67	KEINE	
EP-A1- 0 181 706	21/05/86	JP-A- 61104079	22/05/86
		US-A- 4720560	19/01/88
		US-A- 4734514	29/03/88